УДК 658.012

Н.В. ОРЯБИНСКАЯ, ***Г.В. ЛИСАЧУК***, докт. техн. наук,
Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», Харьков

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗО – КОБАЛЬТОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАМАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Наведено результати електохімічного осадження заліза, кобальту та сплаву залізо-кобальт з сульфаматних електролітів. Визначено кінетичні показники і умови електролізу отримання покрить сполук з максимальним виходом за струмом, як окремих металів так і сплаву. Досліджено умови отримання Fe-Co покрить з заданим складом сплаву та вплив на нього концентрації компонентів електроліта і режиму електролізу.

The results of electrochemical deposition of iron, cobalt, and iron-cobalt alloy from sulfamate electrolytes are established. The kinetic characteristics and the electrolysis conditions of obtaining coatings containing Fe-Co compounds with maximum coating current efficiency for single metal and alloy are determined. The conditions for obtaining of Fe-Co coating with predetermined content alloy iron compounds and the influence of electrolyte compounents concentration and electrolysis procedure are investigated.

Материалы из железо-кобальтовых сплавов находят применение в химической, нефтегазовой промышленности и на транспорте при ускорении и стабилизации реакций окисления. Катализаторы окисления изготавливают синтезом из соответствующих солей в виде оксидов с последующим осаждением на металлические и керамические материалы. Наряду с этим, такие катализаторы можно наносить электрохимическими и химическими методами в виде металлических и металлоксидных покрытий [1,2].

Разработка их имеет важное значение в связи с возможностью эффективного использования дефицитных дорогостоящих металлов (молибдена, вольфрама, платины и др.), применяемых при изготовлении катализаторов окисления углеродных материалов.

В литературе имеются сведения о каталитической активности железо-кобальтовых сплавов, применяемых для окисления моноксида углерода [3], а также о покрытиях железо-кобальтовыми соединениями больших толщин (>100 мкм) в стоматологии и машиностроении при восстановлении размеров деталей [2].

Работа выполнена в составе научной тематики кафедры технической электрохимии НТУ «ХПИ» по госбюджетным проектам Минобразования Украины, выполненными в 2003-2006 г.г.

Покрытия железом, кобальтом и соединением Fe-Co осаждали электролизом на стальные (Ст 08КП) и медные пластины площадью 2 ÷20 $см^2$ толщиной 5÷15 мкм из сульфаматных электролитов, состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Тип электролита	Концентрация компонентов, г/л		t, ^0C	Дк, $А/дм^2$	ВТ, %	Внешний вид покрытий
1	Железнение	H_3BO_3	50	20- 25	2 - 5	90-92	крупнокристаллическое, серого цвета
		$FeSO_4*7H_2O$	150				
		NH_2HSO_3	50				
2	Кобальтирование	$Co(NH_2HSO_3)_2$	150	20- 25	2 - 5	90-95	крупнокристаллическое, темное
		H_3BO_3	50				
		NH_2HSO_3	50				
3	Соединение Fe-Co	$FeSO_4*7H_2O$	150	20-25	1 - 4	90-95	крупнокристаллическое белого цвета
		$Co(NH_2HSO_3)_2$	150				
		H_3BO_3	50				
		NH_2HSO_3	50				

Выход по току покрытий определялся весовым методом с помощью медного кулонометра. Состав сплава Fe-Co определялся рентгеновским универсальным спектрометром "Спрут". Электрохимические исследования проводились на установке, включающей потенциостат ПИ 50.1.1, программатор ПР-8, самописец ПДА-1, стандартную ячейку ЯСЭ-2, хлорсеребряный электрод сравнения (Ехс .= + 0.2В). Каталитические свойства покрытий изучались с помощью реактора, разработанного на кафедре технической электрохимии НТУ «ХПИ». Выбор сульфаматных электролитов объясняется их свойствами, которые позволяют наращивать с высокой скоростью толстые слои (более 100мкм) с развитой поверхностью, хорошим сцеплением и повышенной каталитической активностью.

На рис.1 показаны катодные потенциодинамические поляризационные зависимости никеля (1), соединения Fe-Ni (2) и железа (3) в сульфаматных растворах (табл. 1). Рис. 1 (а) отражает начальную стадию катодной кривой смещения потенциала от стационарного до E_i = - 0.5В.

Из характера зависимостей видно, что реакции раздельного и совместного восстановления ионов железа и кобальта идентичны за исключением потенциалов поляризации. В изучаемом диапазоне катодных потенциалов Ei=-(0.25 ÷ 1.55) отсутствует предельная плотность тока. При потенциалах рабочего электрода отрицательное Ек = - 0.5В отмечается выделение водорода. Выход по току осаждения, как отдельных металлов, так сплава при этом

снижается. При 3 – 5 А/дм^2 он составляет 90 ÷ 92 %. Начальная стадия процесса катодной кривой (рис 1.а) имеет линейную зависимость плотности тока от потенциала поляризации в интервале потенциалов Ек = – (0.2 ÷ 0.5)В. В дальнейшем она нарушается и переходит в экспоненциальную. Такой характер зависимости свидетельствует о предпочтительном лимитировании электродной реакции стадией разряда гидратированных ионов железа и никеля, как при осаждении отдельных компонентов так и совместном их осаждении.

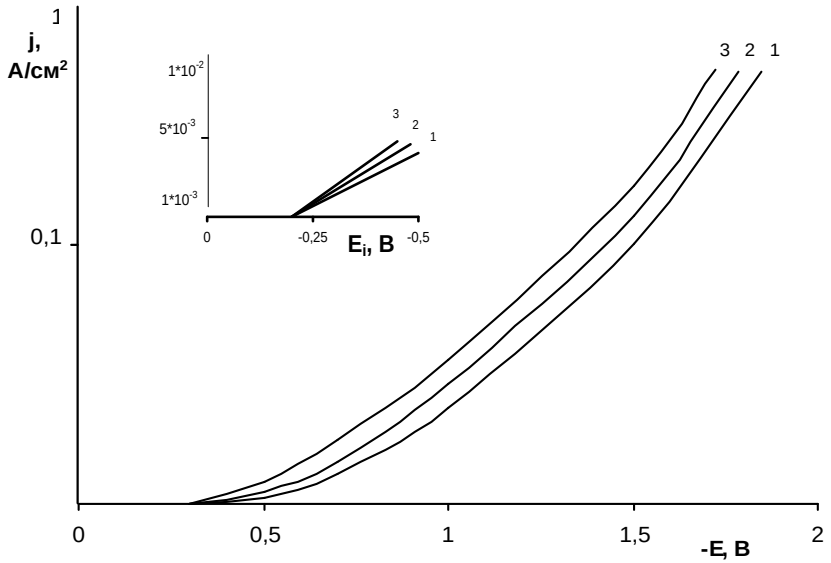

Рис. 1. Катодные потенциодинамические кривые осаждения никеля (1), соединения Fe-Ni (2) и железа (3). а – начальная стадия процесса.

Гальваностатические хронопотенциограммы осаждения соединения в интервале плотностей тока 0.03÷0.16А/см^2 Fe-Co показаны на рис. 2.

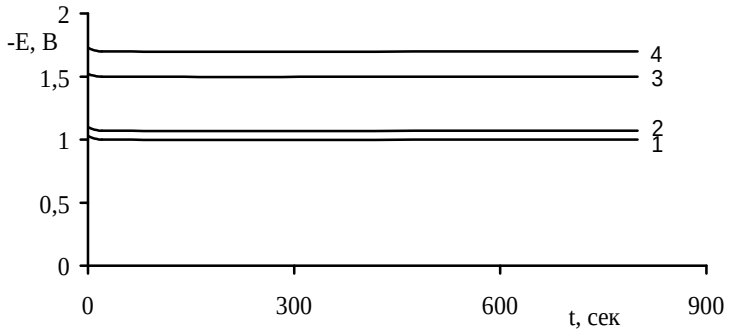

Рис. 2. Хронопотенциограммы осаждения сплава Fe-Co при плотностях тока, А/см^2.
Кривые 1- 0.03; 2- 0.05; 3- 0.1; 4- 0.16.

Они характеризуются скачком потенциала характерного заданной плотности тока допредельной ее величины с последующим его незначительным падением в течении первых 10÷30с поляризации. Затем потенциал поляризованного электрода остается постоянным длительное время при концентрациях потенциалопределяющих ионов не менее 0.5÷1моль/дм^3. В указанном диапазоне плотностей тока формируются крупнокристаллические осадки. При Дк=0,01÷0,016А/см^2 дендриты не осаждаются и выход по току водорода не превышает 10%. Высокие плотности тока 0,1-0,16 А/см^2 отрицательно влияют на анодный процесс, приводящий к пассивации анодов. Предпочтительным следует считать плотности 0.01÷0.05А/см^2 при которых формируются плотные полублестящие осадки с содержанием кобальта 50÷70% в сплаве. В табл. 2 приведены данные по режиму электролиза при формировании осадков железа, кобальта и их сплава. Анализ ее данных свидетельствует о формировании покрытий из сплава Fe-Co содержащих в своем составе 50÷65% Co при плотностях тока 0.03÷0.06А/см^2.

Таблица 2

Технологические показатели покрытий Fe, Co и Fe- Co

№ п/п	Состав электролита по табл. 1	Дк, А/дм^2	Вт %	Состав сплава %		Вид осадков
				Co	Fe	
1	Железнение	5	9	0	100	Компактное светлое
2	Кобальтирование	5	8	100	0	Компактное светлое
3	Осаждение сплава Fe- Co	3	7	64.6	35.4	Компактное светлое дендриты

Исследования каталитических свойств пластин покрытых сплавом Fe-Co в реакциях окисления Co показывает, что величина степени окисления угарного газа, содержащего воздушной смеси 2 % составляет 90 ÷ 95 % при температуре 200 – 250 ^{0}C.

Выводы: 1.Изучены параметры катодного осаждения железа, кобальта и сплава Fe-Co из сульфаматных электролитов с содержанием ионов металлов 0,5 ÷ 1моль/дм^3. 2.Установлены качественные показатели каталитической активности полученных осадков Fe-Co, степень окисления CO превышает 90% при его содержании в смеси 2 ÷ 3 %.

Список литературы: **1**. *Г.Я. Якименко, В.М.Артеменко*, Технічна електрохімія. Підручник. Х. 2006р, 271с. **2**. *Л.І.Антропов*, Теоретична електрохімія. Підручник, "Либідь" 1993р, 540с. **3**. *Попова Н.М.* Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М. "Химия" 1991, 173с.